ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 8 SEPTEMBRE 1952.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'héritier de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 23 mai 1934 et enregistré sous le n° 10 867, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de médecine et chirurgie.

DÉSIGNATIONS.

M. AUGUSTE CHEVALIER est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu, les 25, 26 et 27 octobre prochain, à Cherbourg, à l'occasion du Centenaire de la fondation de la SOCIÉTÉ DES SCIENCES NATURELLES ET MATHÉMATIQUES DE CHERBOURG.

CORRESPONDANCE.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Éphémérides nautiques ou Extrait de la Connaissance des Temps pour l'an 1953, Ouvrage publié par le BUREAU DES LONGITUDES, *spécialement à l'usage des Marins.*

THÉORIE DES NOMBRES. — *Empilement de sphères égales dans* R^n *et valeur asymptotique de la constante* γ_n *d'Hermite*. Note de M. CLAUDE CHABAUTY, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Des propriétés des notions nouvelles de coefficients de disparité (λ, Λ) et de coefficients de calibrage (φ, Φ) des ensembles euclidiens sont établies. Elles permettent d'améliorer d'une façon, en un certain sens, définitive une inégalité connue de Blichfeldt et d'obtenir ainsi la valeur asymptotique de la constante γ_n d'Hermite.

R^n est l'espace numérique réel à n dimensions. On note $|X, Y|$ la distance euclidienne de deux points, S_n est la sphère unité $|O, X| < 1$ de mesure Ω_n

($\Omega_n^{2/n} \sim 2\pi e n^{-1}$), Σ_n sa périsphère $|O, X| = 1$. E étant un ensemble $\subset R^n$, à un nombre fini $Nb(E)$ d'éléments distincts, on pose

$$l(E) = \mathrm{Min}\,|A, B|, \quad A \in E, \quad B \in E, \quad A \neq B;$$
$$L(E) = \mathrm{Max}\,|A, B|, \quad A \in E, \quad B \in E; \quad \lambda(E) = L(E)\,l^{-1}(E);$$

$\rho(E)$ est le rayon de la plus petite sphère contenant E; $\varphi(E) = 2\rho(E)\,l^{-1}(E)$. Pour $U \subset R^n$ on pose

$$\Lambda(h, U) = \mathrm{Inf}\,\lambda(E) \quad \text{et} \quad \Phi(h, U) = \mathrm{Inf}\,\varphi(E), \quad E \subset U, \quad Nb(E) = h.$$

Pour $F \subset \Sigma_n$ on pose

$$2\psi(F) = \mathrm{Min}\,\widehat{AOB}, \quad A \in F, \quad B \in F, \quad A \neq B;$$
$$\alpha(h, n) = \mathrm{Sup}\,\psi(F), \quad F \in \Sigma_n, \quad Nb(F) = h.$$

On démontre aisément par récurrence sur n le

LEMME 1. — *Si* $E \subset R^n$, $L^2(E) \geq 2(n+1)n^{-1}\rho^2(E)$.

L'inégalité élémentaire $\sum_{i \leq m} |P, A_i|^2 \geq m^{-1} \sum_{i<j\leq m} |A_i, A_j|^2$, *cf* (1), donne le

LEMME 2. — $\Phi^2(h, R^n) \geq 2(h-1)h^{-1}$ (il y a égalité si $h \leq n+1$).

LEMME 3. — $\Phi^2(h^k, U) \geq 2(k-1)k^{-1}\Lambda^2(h, U)$.

Cela résulte du lemme 2 et du fait qu'un ensemble $E \subset U$ avec $Nb(E) = h^k$ contient un sous-ensemble F avec $Nb(F) = k$ et $l(F) \geq \Lambda^2(h, U)\,l(E)$.

LEMME 4. — $\Phi(h, R^n) \geq \mathrm{Min}(2, \Phi(h, \Sigma_n))$ (en fait il y a égalité si $\Phi < 2$).

Soit $E \subset R^n$ avec $Nb(E) = h$, soit S la plus petite sphère contenant E, de rayon $\rho(E)$, de centre C. S'il existe une demi-droite issue de C contenant deux points distincts de E, $\varphi(E) \geq 2$. Sinon il existe deux points A, B, distincts de E tels que $\widehat{ACB} \leq 2\alpha(h, n)$. On a donc

$$\rho(E) \geq \mathrm{Max}(|C, A|, |C, B|) \geq |A, B|\,\mathrm{Min}\left(1, 2^{-1}\sin^{-1}\left(\frac{1}{2}\widehat{ACB}\right)\right) \geq 2^{-1}\,l(E)\,\mathrm{Min}(2, \sin^{-1}\alpha(h, n)).$$

Or si F est un ensemble à h éléments de Σ_n tel que $\psi(F) = \alpha(h, n)$, F ne peut être contenu dans une sphère de rayon < 1, donc $\varphi(F) = \sin^{-1}\alpha(h, n)$. Donc $\varphi(E) \geq \mathrm{Min}(2, \varphi(F))$.

LEMME 5. — $\Lambda(n+2, \Sigma_n) \geq \sqrt{2}$, (en fait il y a égalité).

En effet dans $F \subset \Sigma_n$ et à $n+2$ éléments, on peut trouver A, B, $A \neq B$, tels que le segment AB rencontre l'enveloppe convexe des n autres points, donc on peut trouver un troisième élément $P \in F$, $P \neq A$, $P \neq B$, tel que $2\widehat{APB} \geq \pi$, d'où $\lambda(F) \geq \sqrt{2}$.

En utilisant les lemmes 4 et 5, on a immédiatement le

THÉORÈME 1. — $\Phi^2((n+2)^k, R^n) \geq 4(k-1)k^{-1}$.

---

(1) BLICHFELDT, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 15, 1914, p. 227-235.

On déduit du théorème 1 et du lemme 1 que

$$\Lambda^2((n+2)^k, R^n) \geqq 2(k-1)(n+1)k^{-1}n^{-1},$$

d'autre part nous avons démontré directement

$$\Lambda^2((n+2), R^n) = 4n(3n-1)^{-1} \quad \text{et} \quad \Lambda^2((n+2)^2, R^n) \geqq \frac{3}{2}.$$

Désignons par V_s l'ensemble des points de R^n tels que $|pj_i(X)| \leqq s$. Pour $G \subset R^n$ et fini dans tout compact, nous poserons

$$D(G) = \text{pl. gr.} \lim_{s \to \infty} \{(2s)^n (\text{Nb}(G \cap V_s))^{-1}\} \quad [= \text{dét}(G), \text{ si G est un réseau}]$$

et

$$\rho(h, G) = \text{Inf}\rho(E), \qquad E \subset G, \ \text{Nb}(E) = h.$$

Lemme 6. — $(h-1)D(G) \geqq \Omega_n \rho^n(h, G)$.

Cela résulte aisément de ce que, si $u(X)$ est la fonction caractéristique de la sphère ouverte $|O, X| < \rho(h, G)$ et si $a(X) = \Sigma u(X-Y)$, $Y \in G$, on a $a(X) \leqq h-1$ pour tout $X \in R^n$.

Nous noterons η_n^* (resp. η_n) la « densité maxima » des empilements (resp. des empilements réguliers) de sphères égales dans R^n, γ_n la constante d'*Hermite* pour la dimension n (plus petite constante telle que

$$0 < f(x_1, \ldots, x_n) \leqq \gamma_n (\text{discr.}(f))^{\frac{1}{n}}$$

ait une solution en x_i entiers rationnels, pour toute forme quadratique définie positive à n variables). On a trivialement

$$\eta_n \leqq \eta_n^* = \sup_G 2^{-n} l^n(G) \Omega_n D^{-1}(G) \quad \text{et} \quad 2^{-n} \gamma_n^{\frac{n}{2}} \Omega_n = \eta_n.$$

Théorème 2 :

$$\eta_n^* \leqq \min_{k \text{ entier} > 0} \left\{ \frac{(n+2)^k - 1}{2n} \left(\sqrt{\frac{k}{k-1}} \right)^n \right\} < \frac{(n+2) \exp\sqrt{2n\log(n+2)}}{2^n}.$$

En effet le lemme 6 donne $\eta_n^* \leqq (h-1)\Phi^{-n}(h, R^n)$, d'où le résultat annoncé en faisant $h = (n+2)^k$ et utilisant le théorème 1, puis en prenant pour k le plus petit entier $\geqq \sqrt{n/2 \log(n+2)}$ (2).

Par un résultat connu de Minkowski, $\eta_n > 2^{-n}$. On a donc le

Corollaire 1. — $\lim_{n \to \infty} \eta_n^{1/n} = \lim_{n \to \infty} \eta_n^{*1/n} = 2^{-n}$, $\lim_{n \to \infty} \gamma_n n^{-1} = (2\pi e)^{-1}$.

---

(2) La majoration de Blichfeldt $\eta_n^* \leqq (n+2)2^{-1-n/2}$, *loc. cit.* (1) (qui est un raffinement de ce que l'on peut tirer des lemmes 2 et 6 sans connaître le reste) est plus faible que celle du théorème 1 pour n grand (dès que $n \geqq 200$ par exemple). On pourrait évidemment en tenir compte dans le théorème 1 et le corollaire 2 en y remplaçant le facteur $\exp\sqrt{2n\log(n+2)}$ par le facteur $\text{Min}(2^{n/2-1}, \exp\sqrt{2n\log(n+2)})$.

Notons θ_n^* la « densité minima » des recouvrements de R^n par des sphères égales. Rogers ([3]) a obtenu le résultat remarquable (presque évident en « doublant » le rayon des sphères d'un empilement « non enrichissable », et qui suffit à démontrer $\eta_n^* \geqq 2^{-n}$) que $\theta_n^* \leqq 2^n \eta_n^*$, on a donc le

Corollaire 2. — $\theta_n^* \leqq (n+2) \exp \sqrt{2n\log(n+2)}$; $\lim\limits_{n\to\infty} \theta_n^{*1/n} = 1$.

Nous donnerons dans une Note ultérieure des applications des mêmes considérations à d'autres problèmes de la géométrie des nombres.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un variant intégral associé à l'équation des ondes.* Note (*) de M. **Frans H. van den Dungen**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans le cas de l'intégration de l'équation des ondes

$$\text{(A)} \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2},$$

à partir des conditions initiales

$$u = f(x, y), \qquad \frac{\partial u}{\partial t} = g(x, y)$$

dans le plan $t = 0$, les fonctions f et g ayant des dérivées premières continues, désignons par S_0 l'aire finie du plan initial où f et g ne sont pas identiquement nulles; soit c_0 la courbe limite de cette aire, nous la supposons convexe, le caractère linéaire des équations nous permet de découper le domaine initial de façon qu'il en soit toujours ainsi.

Les cônes caractéristiques issus des points de c_0 délimitent dans le plan $t =$ const., une courbe enveloppe c qui entoure l'aire S lieu des points atteints à cet instant par les ondes. L'intégrale

$$V = \iint_S u \, dS$$

est une fonction linéaire du temps. C'est au sens de M. Th. de Donder un variant intégral ([1]).

Il est immédiat, en effet, que

$$\frac{dV}{dt} = \iint_S \frac{\partial u}{\partial t} dS, \qquad \frac{d^2V}{dt^2} = \iint_S \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} dS$$

puisque u et $\partial u/\partial t$ sont nuls sur c. En tenant compte de (A), on trouve

$$\text{(B)} \qquad \frac{d^2V}{dt^2} = c^2 \int_c \frac{\partial u}{\partial n} ds$$

([3]) *J. Lond. Math. Soc.*, 25, 1950, p. 327-331.

(*) Séance du 4 août 1952.

([1]) Th. de Donder, *Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belgique*, 1913.

et cette dernière intégrale étant nulle, la propriété est démontrée. On a donc

$$\iint_S u\,dS = \iint_{S_0} f\,dS + t\iint_S g\,dS.$$

Dans le cas où le second membre de l'équation (A) est

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + au + b\frac{\partial u}{\partial t},$$

l'équation (B) est remplacée par

$$\frac{d^2 V}{dt^2} + ac^2 V + bc^2\frac{dV}{dt} = 0,$$

dont l'intégration est immédiate.

Les variants intégraux permettent de contrôler le résultat de calculs numériques d'intégration; ils s'étendent sans difficulté à un nombre quelconque de variables spatiales. Lorsque le domaine d'intégration est limité et qu'il faut tenir compte de conditions aux limites, l'emploi de variants intégraux exige la séparation de u en onde directe et en ondes réfléchies.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les relations entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques attachées aux particules de spin 1/2.* Note (*) de Mme **Judith Winogradzki**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il existe deux relations quadratiques indépendantes — l'une scalaire, l'autre vectorielle ($n=4$) — entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles auxquelles correspondent des opérateurs n'agissant que sur la variable de spin. On en déduit les relations entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques d'un jeu complet comprenant, comme cas particulier, les relations de Pauli-Kofink.

Nous étudions dans cette Note les relations entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques, attachées aux particules de spin 1/2, auxquelles correspondent des opérateurs n'agissant que sur la variable de spin. Les relations linéaires entre les densités de valeur moyenne sont identiques aux relations linéaires entre les grandeurs physiques elles-mêmes ([1]). Il résulte des formules de structure des spineurs associés aux densités de valeur moyenne ([2]) qu'il existe deux relations quadratiques indépendantes entre les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques irréductibles : une relation scalaire et une relation vectorielle ($n=4$). Soient $AS(\alpha)$, $BS^k(\beta)$ et $CS^{lkm}(\gamma)$ les densités de valeur moyenne des grandeurs physiques de rang 0, 1 et des

---

(*) Séance du 1er septembre 1952.

([1]) J. Winogradzki, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 505 (désigné ici par II).

([2]) J. Winogradzki, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 463 (désigné ici par I).

grandeurs physiques antisymétriques de rang 2. $S(\alpha)$, $S^k(\beta)$, $S'^{km}(\gamma)$ sont les tenseurs associés aux spineurs $s(\alpha)$, $s_{km}(\beta)$, $s'_{km\,pq}(\gamma)$ [2]. On a

$$(a)\qquad 4S(\alpha_1)S(\alpha_2)+4\frac{\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{\beta_1+\beta_2}S_k(\beta_1)S^k(\beta_2)$$
$$+\cos[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]S'_{km}(\gamma_1)S'^{km}(\gamma_2)$$
$$+\sin[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]S'_{km}(\gamma_1)S'^{km}\left(\gamma_2+\frac{\pi}{2}\right)=0,$$

$$(b)\qquad S'_{km}(\alpha)S^k(\beta)=S(\alpha)S_m(-\beta).$$

Dans un système de référence orthonormal réel [3], les équations (a) et (b) peuvent s'écrire, en vertu de l'équation (I.6) ou (II.2)

$$(a')\qquad 4S(\alpha_1)S(\alpha_2)+4\frac{\cos(\alpha_1-\alpha_2)}{\beta_1+\beta_2}S_k(\beta_1)S^k(\beta_2)$$
$$+\cos[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]S'_{km}(\gamma_1)S'^{km}(\gamma_2)$$
$$+\sin[(\alpha_1+\alpha_2)-(\gamma_1+\gamma_2)]\frac{1}{2}\delta_{kmpq}S'^{km}(\gamma_1)S'^{pq}(\gamma_2)=0$$

$$\frac{1}{2}\delta_{kmpq}S'^{mp}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^q(\beta)=S(\alpha)S_k(-\beta),$$

où

$$(b')\qquad \delta_{kmpq}=\begin{cases}0 & \text{si deux indices au moins sont égaux;}\\ 1 & \text{si } kmpq \text{ forment une permutation paire;}\\ -1 & \text{si } kmpq \text{ forment une permutation impaire.}\end{cases}$$

Remplaçons les paramètres qui figurent dans les équations précédentes par ceux de cinq grandeurs physiques formant un jeu complet [1]; et ceci de toutes les manières possibles. On obtient ainsi six équations scalaires et quatre équations vectorielles. Ce système (Σ) est équivalent à chacun des huit systèmes suivants, formés de deux équations scalaires et de deux équations vectorielles.

Les deux équations scalaires sont :

$$(1)\qquad \frac{1}{8}\delta_{kmpq}S'^{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{pq}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=S(\alpha)S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right),$$

et l'une des deux équations

$$(2),(3)\qquad \mp S'_k(\pm 1)S^k(\pm 1)=[S(\alpha)]^2+\left[S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\right]^2.$$

(Le premier numéro se rapporte à l'équation contenant les signes supérieurs. De même dans ce qui suit.)

Les deux équations vectorielles sont :

$$(4),(5)\qquad S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^k(\pm 1)=S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S_m(\mp 1);$$

ou

$$(6),(7)\qquad \frac{1}{2}\delta_{kmpq}S'^{mp}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S^q(\pm 1)=S(\alpha)S_k(\mp 1);$$

ou équations (4) et (6); ou équations (5) et (7).

---

(3) Il serait aisé de généraliser.

La quatrième équation de chacune de ces équations vectorielles peut être déduite de ses trois premières équations et d'une quelconque des autres équations vectorielles complètes.

Les équations du système (Σ) ne figurant pas parmi les équations précédentes sont :

$$S_k(1)\,S^k(-1)=0, \tag{8}$$

conséquence immédiate de chacune des équations vectorielles;

$$\begin{cases} 4[S(\alpha)]^2 \pm 2S_k(\pm 1)S^k(\pm 1) - S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=0, & (9),\ (10) \\ 4\left[S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\right]^2 \pm 2S_k(\pm 1)S^k(\pm 1) + S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=0, & (11),\ (12) \end{cases}$$

système équivalent au système des équations (2), (3) et

$$\frac{1}{2}S'_{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)S'^{km}\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)=[S(\alpha)]^2-\left[S\left(\alpha+\frac{\pi}{2}\right)\right]^2 \tag{13}$$

que l'on peut déduire, par exemple, des équations (1), (4) et (6).

Le système (Σ) est formé des équations (1) à (12), à l'exclusion des équations (2) et (3).

Dans le cas particulier $\alpha=0$, on retrouve les identités quadratiques classiques reliant les deux invariants fondamentaux, les densités de valeur moyenne du courant d'Univers, du spin et de sa quatrième composante, des moments magnétique et électrique [4].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion magnétique multiple.*
Note de M. **Érik Alfsen**, présentée par M. Louis de Broglie.

A partir des équations de la diffusion multiple, on calcule l'indice de réfraction d'un faisceau de neutrons dans un milieu ferromagnétique, ce milieu étant décrit par un vecteur induction $\langle\vec{B}\rangle_{moy}$. L'indice de réfraction comporte un terme d'origine nucléaire et un terme d'origine magnétique qui donne un phénomène de double réfraction.

Les équations fondamentales de la diffusion multiple [1], [2] s'écrivent :

$$\psi(\vec{r})=\varphi(\vec{r})+\sum_{j}(E-H)^{-1}T(\vec{r}_j;s_j)\,\psi^j(\vec{r}), \tag{1}$$

$$\psi^s(\vec{r})=\varphi(\vec{r})+\sum_{j\neq s}(E-H)^{-1}T(\vec{r}_j;s_j)\,\psi^j(\vec{r}). \tag{2}$$

(4) L. de Broglie, *L'électron magnétique*, Paris, 1934, p. 161, 189, 220, 221; W. Pauli, *Ann. Inst. Henri Poincaré*, fasc. II, vol. VI, 1936, p. 109; W. Kofink, *Ann. Phys.*, 30, 1937, p. 91 et 38, 1940, p. 421; O. Costa de Beauregard, *Thèse*, Paris, 1943, p. 56; G. Petiau, *La Revue Scientifique*, 83, 1945, p. 37 et *J. Math.*, 25, 1946, p. 335; E. Durand, *J. Math.*, 28, 1949, p. 1.

(1) Melvin, Lax *Rev. Mod. Phys.*, 1951, p. 1.

(2) Foldy, *Phys. Rev.*, 67, 1945, p. 107.

L'onde cohérente vérifie l'équation

$$\langle\psi(\vec{r})\rangle = \varphi(\vec{r}) + (\mathrm{E}-\mathrm{H})^{-1}\sum_{j}\int \rho(\vec{r}_j;\, s_j)\, d\vec{r}_j\, ds_j\, \mathrm{T}(\vec{r}_j;\, s_j)\langle\psi^j(\vec{r})\rangle_j.$$

Pour la diffusion nucléaire l'on a ([3])

(3) $$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \sum \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_j|}}{|\vec{r}-\vec{r}_j|}\,\Omega_{\mathrm{N}}^j\,\psi_s^j(a_0\eta_0 + a_1\eta_1),$$

(4) $$\eta_0 = \frac{i - 2\,\vec{i}.\vec{s}}{2i+1}, \qquad \eta_1 = \frac{(i+1)\,2\,\vec{i}.\vec{s}}{2i+1}.$$

χ_{S}^j et Ω_{N}^j sont les fonctions de spin incidentes du neutron et du noyau sur le $j^{\text{ième}}$ diffuseur. Si l'on a affaire à plusieurs isotopes :

$$\Omega_{\mathrm{N}}^j = \Sigma_p \Omega_{\mathrm{N}_p}^j b_p \qquad \text{avec} \quad \Sigma_p |b_p|^2 = 1,$$

où $\Omega_{\mathrm{N}_p}^j$ décrit l'état de spin et $|b_p|^2$ l'abondance relative du $p^{\text{ième}}$ isotope. Seule la partie cohérente de l'onde diffusée par chaque noyau peut donner lieu à des phénomènes d'interférence. En tenant compte du fait que le spin du noyau est orienté au hasard, on a

(5) $$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \sum_j \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_j|}}{|\vec{r}-\vec{r}_j|}\,\mathrm{A}\,\chi_{\mathrm{S}}^j\Omega_{\mathrm{N}}^j$$

avec

(6) $$\mathrm{A} = \Sigma_p |b_p|^2 (2i_p+1)^{-1}[\,i_p a_0^p + (i_p+1)\,a_1^p\,].$$

En remplaçant dans (5) la sommation par une intégration et en supposant que l'onde incidente sur le $j^{\text{ième}}$ diffuseur est égale à l'onde totale on est amené à prendre pour l'onde cohérente totale une constante de propagation donnée par :

$$k'^2 = k^2 + 4\pi n\mathrm{A}.$$

Dans le cas de la diffusion magnétique d'un neutron par un ion le potentiel d'interaction s'écrit :

(7) $$\mathrm{V} = \frac{1}{4\pi}\sum_{i=1}^{n}\int \mathrm{H}_e(\vec{r}_i).\vec{\mathrm{H}}_n(\vec{r}_i - \vec{r})\,d\tau_i,$$

où $\vec{\mathrm{H}}_n$ et $\vec{\mathrm{H}}_e$ sont les champs magnétiques créés respectivement par le neutron et les électrons. On a

(8) $$\vec{\mathrm{H}}_n(\vec{r}_i - \vec{r}) = \mathrm{rot}_i\vec{\mathrm{A}}_n = -\,\mathrm{rot}_i\frac{\vec{\mu}_n \times (\vec{r}-\vec{r}_i)}{|\vec{r}-\vec{r}_i|^3}.$$

([3]) HALPERN et JOHNSON, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 898.

L'intégrale dans (5) est alors divergente, pour éviter cela on porte l'expression (8) dans (7) et après une intégration par parties on trouve

$$V = -\sum_{l=1}^{n} \int \mathrm{rot}_l \vec{H}_e(\vec{r}_l) \cdot \frac{\vec{\mu}_n \times (\vec{r} - \vec{r}_l)}{|\vec{r} - \vec{r}_l|^3} d\tau_l. \tag{9}$$

L'onde difffusée magnétiquement s'écrit alors

$$\psi_{\mathrm{mag}} = -\frac{M}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{i\vec{k}'.\vec{r}'} \left(-\vec{\mu}_n . \vec{B}(\vec{r}' - \vec{r}_l)\right) \chi \, dr'. \tag{10}$$

Dans cette expression nous avons remplacé l'onde incidente sur le $j^{\text{ième}}$ diffuseur par l'onde totale que l'on pose égale à $e^{ik'r}\chi$, portons l'expression (10) de l'onde diffusée dans l'équation (1)

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}) + \frac{M}{2\pi\hbar^2} \sum_j \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{i\vec{k}'.\vec{r}'} \vec{\mu}_n . \vec{B}(\vec{r}' - \vec{r}_j) \chi \, d\tau'. \tag{11}$$

En appliquant aux deux membres de cette équation l'opérateur $\nabla^2 + k^2$ on obtient

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\vec{r}) = \frac{2M}{\hbar^2} \sum_j \int \delta(\vec{r} - \vec{r}') e^{i\vec{k}'.\vec{r}'} \vec{\mu}_n . \vec{B}_n(\vec{r}' - \vec{r}_j) \, d\tau'. \tag{12}$$

Si l'on suppose les diffuseurs répartis d'une manière continue on peut remplacer la somme qui figure dans (11) par une intégrale dans tout l'espace où se trouvent les diffuseurs. On voit alors que l'onde totale $\psi(\vec{r})$ se propage avec un vecteur de propagation donné par l'expression

$$k'^2 = k_\pm^2 \pm \frac{2M}{\hbar^2} \langle \vec{B} \rangle_{\mathrm{moy}}. \tag{13}$$

Nous n'avons pas considéré jusqu'à maintenant la diffusion par le noyau, celle-ci introduit un terme qui fait que (13) s'écrit

$$k'^2 - k_\pm^2 = \frac{2M}{\hbar^2} \left[C \pm \mu \langle \vec{B} \rangle_{\mathrm{moy}} \right],$$

en général C est positif, ce qui donne lieu à un phénomène de biréfringence. Les deux angles de réflexion totale correspondants seront donnés par :

$$\theta_\pm = \left(\frac{2M}{\hbar^2 k^2} \right)^{\frac{1}{2}} [C \pm \mu \langle B \rangle_{\mathrm{moy}}]^{\frac{1}{2}}.$$

SPECTROSCOPIE. — *Analyse de certaines bandes de vibration-rotation de la molécule* OH. Note de MM. **Georges Déjardin**, **Joseph Janin** et **Maurice Peyron**, présentée par M. Jean Cabannes.

Nous avons poursuivi l'étude des bandes de vibration-rotation de OH présentes dans le spectre de la flamme oxyacétylénique. Certaines identifications résultant de nos observations préliminaires ([1]) paraissent incertaines ou même incorrectes, par suite de la faible dispersion des spectrogrammes et de l'intervention, dans les calculs, des constantes de rotation de Sponer. Nous avons repris l'étude de la même région spectrale à l'aide d'un appareil à réseau, la dispersion linéaire sur les clichés étant voisine de 20 Å/mm. D'autre part, les nombres d'ondes théoriques ont été calculés en admettant, pour les constantes moléculaires, les valeurs plus sûres de Dieke et Crosswhite ([2]). L'expression donnant les termes de doublets est celle de Hill et van Vleck ([3]), complétée en tenant compte de l'influence de la force centrifuge

$$\begin{matrix}F_1\\F_2\end{matrix}(J)=B_v\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)^2-\Lambda^2\mp\frac{1}{2}\sqrt{4\left(J+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{A}{B_v}\left(\frac{A}{B_v}-4\right)\Lambda^2}\right]-D_v\left[\frac{J^4}{(J+1)^4}\right].$$

Nous avons, dans ces conditions, analysé les bandes de la séquence $v'-v''=4$. La structure de la bande (4,0) est indiquée, à titre d'exemple, dans le tableau ci-dessous.

Les composantes des doublets de spin sont séparées dans les branches P et Q et pour les premiers termes de la branche R. Le dédoublement Λ de la composante P_1 est observé pour plusieurs raies de la branche P.

Il nous a paru commode de faire intervenir dans le tableau le nombre quantique K, même pour les niveaux inférieurs de rotation, en posant $J=K+1/2$ pour F_1 (état ${}^2\Pi_{3/2}$) et $J=K-1/2$ pour F_2 (état ${}^2\Pi_{1/2}$). Les nombres d'ondes calculés correspondent à la valeur de ν_0 indiquée en tête du tableau, l'origine ν_0 de la bande étant définie par la relation $\nu=\nu_0+F'(J')-F''(J'')$, dans laquelle F' et F'' sont les termes de rotation des niveaux supérieur et inférieur.

BANDE (4,0).

$\nu_0=13\,291,5\ \text{cm}^{-1}$; constante de couplage $A=-139,7$;
$B_4=15,729$; $D_4=0,00182$; $B_0=18,515$; $D_0=0,00187$.

([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1866.

([2]) *Bumblebee Series Report*, n° 87; the Johns Hopkins University, novembre 1948.

([3]) *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 250-272.

Branche P.

$\lambda_{air, obs.}$	$\nu_{obs.}$	K.		$\nu_{calc.}$
7557,7 Å..	13227,9	P_2	2	13227,6
7571,7...	13203,4	P_1		13203,5
7586,3...	13178,0	P_2	3	13177,8
7598,6...	13156,7	P_1		13157,3
7618,2...	13122,8	P_2	4	13122,6
7628,7...	13104,7	P_1		13105,2
7653,3...	13062,6	P_2	5	13062,5
7662,4...	13047,1	P_1		13047,6
7691,9...	12997,1	P_2	6	12997,0
.......(a).	....	P_1		....
7733,7...	12926,9	P_2	7	12926,7
7740,6...	12915,4	P_1		12915,5
7779,2...	12851,3	P_2	8	12851,3
7785,2...	12841,6	P_1		12841,6
7828,3...	12770,6	P_2	9	12770,6
7833,6...	12762,0	P_1		12762,2
7881,3...	12684,8	P_2	10	12685,0
7885,6...	12677,9	P_1		12677,6
7886,7...	12676,1			
7937,9...	12594,3	P_2	11	12594,7
7941,5...	12588,6	P_1		12588,0
7942,9...	12586,4			
7998,5 Å..	12498,9	P_2	12	12499,1
8001,7...	12493,9	P_1		12493,1
8003,1...	12491,7			
8062,4(b).	12399,9	P_2	13	12398,8
8066,2...	12394,0	P_1		12393,4
8067,7...	12391,7			
8131,2...	12294,9	P_2	14	12293,6
8135,2...	12288,9	P_1		12288,7
8136,6...	12286,8			
8204,8...	12184,6	P_2	15	12183,6
8207,5...	12180,6	P_1		12179,0
8209,5...	12177,6			
8282,8...	12069,9	P_2	16	12069,3
8284,9...	12066,8	P_1		12064,9
8287,0...	12063,8			
8367,0...	11948,4	P_2	17	11949,5
8369,8(c).	11944,5	P_1		11945,6
8453,9(d).	11825,6	P_2	18	11825,4
8456,8...	11821,6	P_1		11821,8

Branche Q.

$\lambda_{air, obs.}$	$\nu_{obs.}$	K.		$\nu_{calc.}$
7523,4 Å.	13288,2	Q_2	1	13288,8
7524,0...	13287,1	Q_1		13287,3
7529,5...	13277,4	Q_2	2	13278,9
7530,4...	13275,8	Q_1		13275,5
7538,6...	13261,4	Q_2	3	13262,8
7539,7...	13259,5	Q_1		13258,5
7550,3 Å.	13240,9	Q_2	4	13240,9
7567,1...	13211,5	Q_2	5	13213,3
		Q_1		13208,4
7586,2...	13178,2	Q_2	6	13179,9
7608,0...	13140,4	Q_2	7	13141,1
7609,4...	13138,0	Q_1		13136,4

Branche R.

$\lambda_{air, obs.}$	$\nu_{obs.}$	K.		$\nu_{calc.}$
7461,5 Å.	13398,5	R_1	5	13399,1
7462,6...	13396,5	R_1	4	13396,9
		R_2	5	13395,9
		R_1	6	13395,7
		R_2		13393,9
7465,1...	13392,0	R_2	4	13391,6
7466,8...	13388,9	R_1	3	13389,5
7468,2...	13386,4	R_1	7	13386,4
		R_2		13385,7
7470,7...	13381,9	R_2	3	13381,1
7473,5...	13376,9	R_1	2	13376,2
7476,4...	13371,7	R_2	8	13371,8
		R_1		13371,7
7480,2 Å.	13365,0	R_2	2	13363,8
7483,6...	13358,9	R_1	1	13359,4
7487,9...	13351,2	R_2	9	13351,3
		R_1		13351,1
7493,8...	13340,0	R_2	1	13340,1
7502,9...	13324,5	R_2	10	13324,9
		R_1		13324,4
7521,0...	13292,4	R_2	11	13292,6
		R_1		13291,9
7542,3...	13254,9	R_2	12	13254,2
		R_1		13253,3

(a) Superposition avec raie 7699,0 du potassium; (b) Superposition avec (5,1) $P_1(5)$; (c) Double; (d) Double, superposition avec (6,2) $P_2(4)$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude radiocristallographique de l'hydruration du lanthane.* Note de M. **Bertrand Dreyfus-Alain**, transmise par M. Charles Mauguin.

L'étude physico-chimique des produits d'association de l'hydrogène avec des métaux du groupe des terre rares, tels que le cérium et le gadolinium, a montré qu'ils présentent le caractère de véritables combinaisons chimiques bien qu'ils ne soient pas stœchiométriquement définis ([1]). Dans le cas du lanthane, Muthmann et Kraft ([2]) ont attribué à l'hydrure, qui se présente sous l'aspect pulvérulent, la composition LaH_3. Une étude plus récente de R. Viallard et P. Jaszczyn ([3]) a confirmé dans le cas de la variété isotopique l'existence d'un composé de formule voisine de LaD_3.

Il est intéressant de relier ces résultats aux données de l'étude radiocristallographique de ce type de combinaison. A. Rossi ([4]) a indiqué que le lanthane chauffé en présence d'hydrogène présente une structure cubique à faces centrées, avec un paramètre qui varierait de 5,62 à 5,70 Å suivant les conditions opératoires. P. Jaszczyn et R. Viallard ([5]) ont vérifié que l'hydrure de lanthane possède effectivement, malgré son apparence amorphe, une structure cristalline.

Nous avons repris l'étude radiocristallographique de l'hydruration du lanthane avec une installation mieux adaptée à ce genre de recherches, en utilisant comme métal un échantillon de lanthane mis à notre disposition par F. Trombe et dont la pureté était supérieure à 99 %, avec comme seule impureté possible quelques pour mille de silicium ([6]). Cette étude a été effectuée par la méthode de Debye-Scherrer avec une chambre de 85,94 mm de diamètre. Le rayonnement utilisé est le rayonnement K_α du cuivre, filtré par une feuille de nickel. Le métal réduit à l'état de limaille présente une structure hexagonale compacte ayant pour paramètre du réseau $a = 3,735 \pm 0,010$ Å avec $c/a = 1,62$. Le diagramme caractéristique de la structure cubique à faces centrées coexiste partiellement sur les clichés; le paramètre est $a = 5,30$ Å. Le diagramme caractéristique du réseau de l'hydrate de lanthane tel que l'ont précisé S. Barbezat et J. Loriers ([7]), se manifeste également. La présence de

---

([1]) R. Viallard, Thèse, *Ann. Chim.*, 1945, p. 1-70.
([2]) *Ann.*, 325, 1902, p. 261.
([3]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 485.
([4]) *Atti del IV Congresso nazionale de chimica pura et applicata*, 1933, p. 593; *Nature*, 133, 1934, p. 174.
([5]) Communication privée, 1948.
([6]) F. Trombe, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1653.
([7]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1979.

cet hydrate, qui s'explique par une faible hydratation du métal pendant le limage de l'échantillon au contact de l'air ambiant, n'est pas gênante pour la suite du travail.

Lorsque l'échantillon microcristallin, préalablement placé sous vide, est maintenu en contact prolongé avec de l'hydrogène sous une pression de quelques centimètres de mercure, aucune modification de la structure cristalline ne se manifeste et aucune absorption de l'hydrogène n'a lieu, même après 24 jours. Le même échantillon, chauffé en présence d'hydrogène, réagit rapidement dès 185° C, température inférieure à celles observées par les auteurs cités : 200° C ([2]) et 249° C ([4]). Ces variations pourraient correspondre à un effet d'induction comparable à celui observé parfois lors de l'hydruration à froid du cérium ([1]). Aucune nouvelle absorption n'a lieu lorsque l'hydrure est porté à une température plus élevée.

L'hydrure formé est caractérisé par une distribution des atomes métalliques suivant un réseau cubique à faces centrées dont la maille a pour paramètre $a = 5,685 \pm 0,005$ Å. Le diagramme correspondant à l'hydrate de lanthane a disparu. Une seconde structure cubique à faces centrées apparaît à côté de la structure initiale A, lorsque l'hydrure saturé, primitivement formé, est maintenu pendant quelques heures sous un vide de l'ordre de 10^{-4} mm de Hg. Cette nouvelle structure, B, est plus dilatée que la précédente. Sa maille a pour paramètre $a = 5,865 \pm 0,010$ Å. En maintenant le produit sous vide dans un domaine de température compris entre 25° C et 300° C, il est possible de faire évoluer une structure aux dépens de l'autre. Selon Rossi, le paramètre cristallin varie de façon continue avec la température de préparation du produit; la structure la plus dilatée correspondrait au composé le moins riche en hydrogène ([4]). Nos résultats sont en contradiction avec la première affirmation de cet auteur : les structures A et B sont toujours caractérisées par les paramètres a_A et a_B. Il est probable que les deux réseaux observés correspondent à deux hydrures distincts. A côté des groupes de raies caractéristiques des deux structures A et B, apparaissent sur les diagrammes quelques raies supplémentaires dont la présence n'est pas encore interprétée.

Structure caractérisée.	Système réticulaire des atomes La.	Paramètre du réseau (a Å).	Rayons atomiques r (Å).	Volume relatif des réseaux métalliques.
Lanthane α....	hex. c. $\frac{c}{a} = 1,62$	$3,73_5$	$1,87_5$	1
	(Rossi $\frac{c}{a} = 1,61$)	(Rossi : 3,757)		
Lanthane β....	cub. f. c.	$5,30_0$ (Rossi : 5,296)	$1,87_4$	$0,999_5$
Hydrure A....	cub. f. c.	$5,68_5$ (Rossi : 5,62)	$2,01_0$	$1,05_8$
Hydrure B....	cub. f. c.	$5,86_5$ (Rossi : 5,62 à 5,70)	$2,07_4$	$1,16_1$

Les conclusions de cette étude sont résumées dans le tableau ci-dessus, où figurent à titre comparatifs les résultats publiés par A. Rossi.

RADIOCHIMIE. — *Oxydation radiochimique du sulfate ferreux en présence d'hydrocarbures et d'alcools.* Note de MM. **Maurice Cottin**, **Moïse Haissinsky** et Mme **Catherine Vermeil**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons récemment observé (1) des variations considérables du rendement ionique de l'oxydation de Fe^{++} [3 cm³ de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ à 5.10^{-3} M] en solution acide (H_2SO_4 0,8 N) irradié en présence d'air aux rayons X mous (anticathode de Mo) par addition de 0,1 cm³ de divers hydrocarbures. En présence de benzène, hexane, xylène ou cyclohexane, par exemple, et avec une intensité de 7400 r/m le rendement G (nombre d'ions oxydés par 100 eV) passe de 20, valeur normale, à environ 35 pour une durée d'irradiation de 1 mn. Avec la prolongation de celle-ci, le rendement moyen diminue et devient inférieur à la valeur normale; par exemple 15,6 après 10 mn avec le benzène ou le cyclohexane, 9,2 après 1 h avec l'hexane. Lorsque l'intensité d'irradiation est beaucoup plus faible, telle qu'on peut la réaliser avec les rayons γ de 400 mC de Ra (7 et 1,8 r/mn), l'augmentation initiale du rendement est, pour une dose totale égale, bien plus grande que dans le cas des rayons X. Nous avons obtenu des valeurs de G aussi élevées que 110 avec le cyclohexane, 80 avec le benzène.

L'augmentation du rendement radiochimique de l'oxydation de $FeSO_4$ par les rayons γ (de Rd-Co) a été déjà observée par Dewhurst (2) en présence d'*alcools* éthylique, propylique et amylique. Il nous a semblé alors intéressant d'examiner les effets de ce type de composés sur l'oxydation par rayons X. Les résultats de nos mesures sur des solutions de Fe^{++} 5.10^{-3} M sont reproduits dans la figure, où le nombre des molécules oxydées en présence de divers alcools est donné en fonction de la dose absorbée. Les courbes montrent que :

1° Comme dans le cas des hydrocarbures, l'augmentation initiale du rendement est rapidement suivie d'une diminution. Après 30 mn d'irradiation, par exemple, on a G = 13 avec l'heptanol, 9,8 avec le pentanol et 3,8 avec le cyclohexanol.

2° La variation de G croît avec la diminution du poids moléculaire de l'alcool.

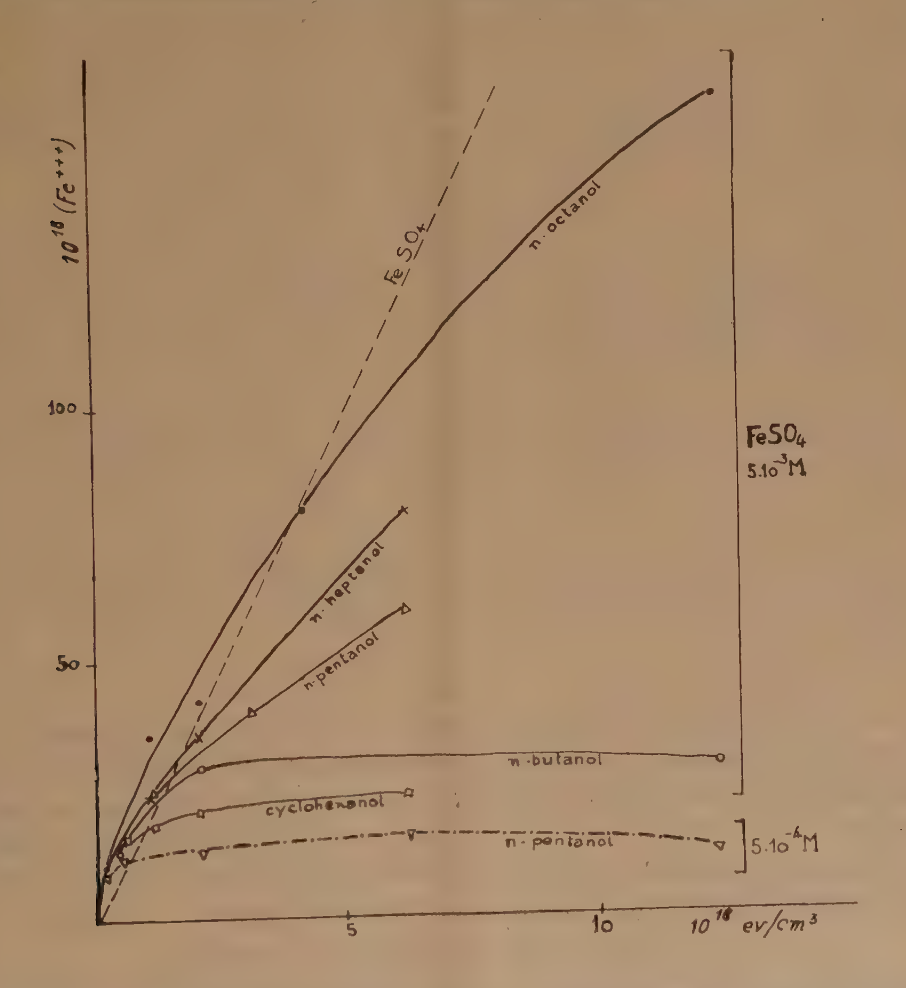
3° Les effets sont plus marqués pour le cyclohexanol que pour les alcools aliphatiques à chaîne droite.

---

(1) *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 437.

(2) *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1328.

4° La quantité oxydable tend vers une valeur-limite qui décroît avec le poids moléculaire de l'alcool. Pour vérifier si l'on peut réaliser une oxydation radiochimique complète de Fe^{++} en présence des alcools, nous avons irradié des solutions beaucoup plus diluées de cet ion ($0,5 . 10^{-3}$ M) en présence de de *n*-pentanol. La courbe inférieure de la figure montre que non seulement le rendement a beaucoup diminué ($G = 2,6$ après 3 mn; 1,0 après 1 h), mais que l'oxydation est arrêtée à 40 % environ. Il est même possible qu'elle soit suivie d'une faible réduction de Fe^{+++} initialement formé.



Nous poursuivons l'étude cinétique de ces phénomènes, mais nous pouvons dès maintenant faire les remarques suivantes :

a. On doit s'attendre à ce que les composés organiques étudiés par nous puissent jouer, suivant les concentrations et probablement d'autres conditions, le rôle soit de *protecteurs* soit *d'accélérateurs* radiochimiques.

b. Le sulfate ferreux étant actuellement très souvent utilisé en dosimétrie chimique, des soins particuliers doivent être pris pour éviter la présence de

traces organiques. Quelques résultats contradictoires qu'on rencontre dans la bibliographie sur ce sujet pourraient s'expliquer par ces effets.

c. Selon Kolthoff et Medalia ([3]), des composés organiques *oxygénés* font augmenter le rendement d'oxydation de $FeSO_4$ par l'eau oxygénée à l'aide de réactions en chaîne avec intervention de peroxydes. Dewhurst ([2]) a utilisé le même mécanisme pour expliquer ses résultats radiochimiques avec les alcools. Si ce point de vue est adopté, nos expériences montreraient que le même type de réaction se produit avec les hydrocarbures. De plus, la réaction accélérerait l'oxydation de $FeSO_4$ seulement si la concentration des peroxydes est faible. Avec l'accumulation de ces intermédiaires, ils réagiraient plus facilement entre eux et cette compétition conduirait à une diminution de l'oxydation. Cet aspect du problème pourrait évidemment avoir des conséquences biochimiques importantes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Willgerodt en série aliphatique.* Note (*) de MM. **René Heilmann**, **Gabriel de Gaudemaris** et **Rudolf Heindl**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont montré qu'il est possible d'utiliser la réaction de Willgerodt à la préparation d'acides aliphatiques avec d'excellents rendements. Le chlorure de l'acide néopentylacétique ainsi obtenu a permis de préparer des alcoylnéohexylcétones.

Après la préparation, par synthèses organo-cadmiennes ([1]) de cétones possédant le groupe néopentyle, il était naturel de chercher à obtenir des cétones de la forme

$$(CH_3)_3C.CH_2.CH_2.CO.CH_3,$$

peu de substances renfermant le groupe néohexyle étant connues. Cela impliquait la préparation préalable de l'acide néopentylacétique, dont nous avons effectué la synthèse à partir de la méthylnéopentylcétone, au moyen de la réaction de Willgerodt ([2]). Celle-ci, qui conduit en fait à une amide, consiste, on le sait, dans le traitement, à température élevée, d'une cétone par le polysulfure d'ammonium, en présence ou non de solvant :

$$R.CO.(CH_2)_n.CH_3 \rightarrow R.(CH_2)_{n+1}.CO.NH_2,$$

le rendement étant maximum pour les méthylcétones ([3]). Bien que le méca-

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3774 et 3784.

(*) Séance du 4 août 1952.

([1]) R. Heilmann et G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 874.

([2]) Adams, *Organic Reactions*, Wiley, New-York, Vol. III, 1949, p. 83.

([3]) Cavalieri, Pattinson et Carnack, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1783.

nisme de cette réaction soit mal connu, il est certain qu'il ne se produit aucun réarrangement du squelette carboné ([4]).

Cette synthèse des acides n'a jusqu'ici été pratiquement employée qu'en série aromatique. Le présent travail montre qu'elle peut tout aussi avantageusement être mise à profit en série aliphatique.

La réaction est ordinairement effectuée en tube de Carius, pratique qui ne se prête guère à l'obtention de quantités tant soit peu importantes. Aussi avons-nous opéré dans un autoclave en acier inoxydable de 3 l, muni d'une bonne agitation interne. Nous avons déterminé systématiquement les conditions optima de la réaction, et notamment la température et la durée du chauffage, en effectuant des essais préliminaires sur la méthylisobutylcétone qui nous a fourni un rendement de 60 % en isocapronamide. Nous nous sommes dès lors arrêtés au mode opératoire suivant :

Un litre de polysulfure d'ammonium (préparé à partir de 400 g de soufre, *cf.* réf. 2, p. 92) 150 cm^3 de méthylnéopentylcétone, 750 cm^3 de dioxane et 100 g de soufre en poudre sont chauffés à 180-185° pendant 3 h. Après évaporation au bain-marie, l'extrait sec est épuisé en six opérations successives par 1 800 cm^3 d'eau bouillante. La solution aqueuse est décolorée par ébullition avec 2 % de charbon activé puis, après filtration, concentrée au bain-marie.

La néopentylacétamide ([5]) précipite par repos à la glacière F 140-141°; Rdt 88 %.

Cette amide est remarquablement difficile à hydrolyser. Des essais effectués avec de la potasse et de l'acide sulfurique dans les conditions habituelles n'ayant donné que de très faibles rendements, nous avons eu recours à la méthode de Bouveault :

A une molécule d'amide dissoute dans six fois son poids d'acide sulfurique concentré, on ajoute avec précautions 1,1 molécule de nitrite de sodium en solution aqueuse concentrée. Le mélange s'échauffe et l'on observe un violent dégagement d'azote. L'addition terminée, on dilue avec un égal volume d'eau et maintient l'ébullition pendant 1 h. Le rendement est de 85 % en acide néopentylacétique : $É_5$ 83-85°, $É_{15}$ 100-102°.

Par action du chlorure de thionyle et redistillation sur quinoléine, on obtient avec un rendement de 70 % le chlorure de néopentylacétyle : $É_2$ 58°.

Préparation d'alcoylnéohexylcétones. — La condensation du chlorure de néopentylacétyle avec les composés organo-cadmiens est effectuée dans les conditions précédemment décrites ([1]). Les cétones obtenues avec des rendements de 40 à 50 % sont des liquides incolores et d'odeur très agréable.

([4]) Brown, Cerwonka et Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3735.

([5]) Moureu et Delange, *Bull. Soc. Chim.*, 29 (3), 1903, p. 665.

Méthylnéohexylcétone : $É_{14}$ 59,5-61°; n_D^{20} 1,4190. *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* F 96°,5. Dosage d'azote : calculé pour $C_{14}H_{20}N_4O_4$, 18,18; trouvé, 17,65 %.

Butylnéohexylcétone : $É_{15}$ 91,5-93°,1; n_D^{20} 1,4269. *Dinitro-2-4 phénylhydrazone* F 41°,5. Dosage d'azote : calculé pour $C_{17}H_{26}N_4O_4$, 16 %; trouvé, 15,5 %.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens mixtes sur les aminobenzonitriles (o, m et p) et sur les aminobenzamides (o, m et p). Préparation des aminoacétophénones et aminobenzophénones isomères.* Note de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Marcel Delépine.

La recherche des effets des substitutions nucléaires sur le comportement de l'acide benzoïque et de ses dérivés fonctionnels (esters, amide, nitrile, etc.) envers le réactif de Grignard m'a conduit à étudier systématiquement l'action des organomagnésiens mixtes sur les composés de forme : $X.C_6H_4.Y$ (*o, m, p*)[1] [où X = OH, OR, NH_2, NHR, NRR, SH, SR, SeH, SeR, CN, $CO.NH_2$, C_6H_5, $SO_2.C_6H_5$, etc. et Y = CO.OR, $CO.NH_2$, CN, etc. (R = alcoyle)]. J'ai constaté que les comportements des composés $X.C_6H_4.Y$ et $C_6H_5.Y$ envers le réactif de Grignard ne sont pas, en général, différents.

La présente Note contient quelques résultats concernant les composés $X.C_6H_4.Y$ où X = NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$ et Y = CN, $CO.NH_2$. Ces composés chauffés, suivant les cas, de 40°—120° avec le réactif de Grignard R'MgX(R' = alcoyle, aryle, etc.) en grand excès (6-9 mol), en milieu éthéré, benzénique ou xylénique, fournissent, conformément aux réactions de Blaise et de Béïs, les aminocétones correspondantes avec d'excellents rendements.

Parmi les nombreuses cétones obtenues par ces procédés je signale, plus particulièrement, les suivantes (Rdt, en général, > 85 %).

1° *o-aminoacétophénone*, $É_{17}$ 135°. 2° *m-aminoacétophénone*, F 100°. 3° *p-aminoacétophénone*, F 106°. 4° *N.N-diméthyl-o-aminoacétophénone*, $É_{16}$ 120°. Oxime, F 84°. 5° *N.N-diméthyl-m-aminoacétophénone*, $É_{15}$ 152°, F 43°. 6° *N.N-diméthyl-p-aminoacétophénone*, F 106°. 7° *o-aminobenzophénone*, F 110°; ses dérivés : N-acétylé, F 89°; N-benzoylé, F 91°. 8° *m-aminobenzophénone*, F 87°; ses dérivés : oxime, F 156°; N-acétylé, F 132°; N-benzoylé, F 127°. 9° *p-aminobenzophénone*, F 124°. 10° *N-méthyl-o-aminobenzophénone*, F 69°. 11° *N.N-diméthyl-o-aminobenzophénone* [2], $É_{<1}$ 141-142°; oxime, F 114°.

---

(1) L'étude spectrale des cétones (et de leurs dérivés azotés) préparées par traitement des composés $X.C_6H_4.Y$ avec le réactif de Grignard sera publiée ultérieurement.

(2) J'ai également, préparé les N.N-diméthylaminoacétophénones et les N.N-diméthylaminobenzophénones par méthylation des aminoacétophénones (*o*, *m* et *p*) et aminobenzophénones (*o*, *m* et *p*), excepté la N.N-diméthyl-o-aminobenzophénone. Staudinger et Kon ont déjà tenté, sans succès, de préparer la N.N-diméthyl-o-aminobenzophénone non seulement par méthylation de l'o-aminobenzophénone mais aussi par l'emploi des différentes autres méthodes (*Liebig's An.*, **384**, 1911, p. 102).

12° *N.N-diméthyl-m-aminobenzophénone*, $É_{16}$ 216°; F 47°. Oxime, F 134°.
13° *N.N-diméthyl-p-aminobenzophénone*, F 92°; oxime, F 154°.

Remarque. — Le N.N-diméthyl-*p*-aminobenzonitrile et le *p*-aminobenzonitrile traités respectivement avec $CH_3.MgI$ et $C_6H_5.MgBr$ donnent, dans certaines conditions, des composés insolubles dans les solvants organiques non polaires et fondant respectivement vers 235 et 280°. Ces composés, qui par action de ClH conc. à chaud fournissent les cétones correspondantes (N.N-diméthyl-*p*-aminoacétophénone et *p*-aminobenzophénone), sont très probablement des *sels d'immonium* ([3]). Il est à noter que la formation des sels d'immonium au cours de la réaction des organomagnésiens mixtes sur les arylnitriles et les arylamides peut produire une diminution du rendement de cette réaction en cétones. Car le réactif de Grignard peut, contrairement à ce que l'on observe pour le groupe $>C=N$ des cétimines ([4]) et des dérivés azotés des cétones ([5]) en général, se fixer sur la double liaison des sels d'immonium $<C=N(R).RX$.

J'ai, également, préparé, avec d'excellents rendements, les aminobenzophénones et les N.N-diméthylaminobenzophénones (*o*, *m* et *p*) par action de $NH_2.C_6H_4.MgI$ et $N(CH_3)_2.C_6H_4MgI$ (*o*, *m* et *p*) sur le benzonitrile. Mais ce procédé est plus coûteux que les méthodes exposées ci-dessus.

En résumé, l'action des organomagnésiens mixtes sur les aminobenzonitriles (*o*, *m* et *p*), les aminobenzamides (*o*, *m* et *p*) ainsi que sur leurs dérivés N-alcoylés constitue une excellente méthode de préparation des aminocétones aromatiques et arylaliphatique de forme $N(RR).C_6H_4COR''$ (où $R=H$, alcoyle; $R''=$ alcoyle, aryle), dont certaines n'ont pas été accessibles par les procédés utilisés jusqu'ici.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur l'alcaloïde principal d'une Rubiacée des régions tropicales de l'Amérique du Sud : l'*Ourouparia guianensis *Aublet.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Auguste Chevalier.

D'après la révision taxonomique qu'Haviland ([1]) a publiée en 1897, le genre *Ourouparia*, injustement désigné par ce botaniste sous le nom d'*Uncaria*, était alors constitué par 34 espèces réparties en six sections. Jusqu'ici ce sont seulement des espèces de trois de ces sections, la troisième, la quatrième et la cinquième, qui ont fait l'objet d'une étude

---

([3]) L'étude de ces sels ainsi que du mécanisme de leur formation est en cours.

([4]) Produits intermédiaires de l'action des organomagnésiens sur les aminobenzonitriles et, très probablement, des benzamides.

([5]) *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 804.

(*) Séance du 4 août 1952.

([1]) G. D. Haviland, *Journ. of the Linn. Soc. Bot.*, **33**, 1897, p. 1-94.

chimique. En effet, c'est à la troisième qu'appartient l'*Ourouparia Gambir* (Roxburgh) Baillon dont nous avons extrait un alcaloïde sympathicolytique, la gambirine et une base dépourvue de cette activité et caractérisée par l'insolubilité dans l'eau de son sulfate, que nous nous proposons de décrire prochainement sous le nom d'Ourouparine. C'est dans la quatrième qu'est rangé l'*O. Kawakamii* (Hayata) Raymond-Hamet dont Kondo a isolé l'hanadamine. Enfin, c'est la cinquième section qui réunit l'*O. rhynchophylla* (Miquel) Matsumura dont Kondo a extrait la rhynchophylline et l'*O. formosana* Matsumura et Hayata dans lequel nous avons découvert la formosanine.

Grâce à M. le Directeur de la Proefstation de Paramaribo (Guyane Hollandaise), nous avons pu entreprendre l'étude chimique d'un *Ourouparia* de la sixième section, l'*O. guianensis* Aublet que nous avions toujours vainement tenté d'obtenir de la Guyane française où Martin cependant en a récolté des échantillons d'herbier près de Cayenne. Les 12 kg de tiges et de feuilles de cet *Ourouparia* que nous avons reçus de ce correspondant avaient été recueillis dans la forêt vierge à Zanderij I, soit à 44 km au Sud de Paramaribo. Les indigènes de la région le désignent sous le nom de « Popokai-nangra », c'est-à-dire d' « Ongle de perroquet » et les créoles en utilisent la décoction pour le traitement des affections intestinales des jeunes enfants.

La drogue pulvérisée, puis imbibée de solution aqueuse de carbonate de potassium a été extraite au Soxhlet par de la benzine. La liqueur benzénique fut évaporée sur une solution aqueuse d'acide oxalique. Cette dernière fut filtrée après refroidissement. Le filtrat alcalinisé par le carbonate de potassium fut extrait par le chloroforme. La solution chloroformique évaporée à sec laissa un résidu pesant 42 g. Celui-ci fut dissous dans une petite quantité d'acétone où l'on recueillit après 24 h une masse cristalline pesant 11 g. Après avoir été recristallisé plusieurs fois dans l'acétone, l'alcaloïde fut finalement dissous à chaud dans l'alcool éthylique; après refroidissement, on sépara par filtration le voile cristallin qui s'était formé, puis par concentration du filtrat on obtint, à l'état de pureté, l'alcaloïde cristallisé.

Cet alcaloïde a fourni des résultats microanalytiques qui s'accordent parfaitement avec ceux qu'on a obtenus avec la rhynchophylline :

	Alcaloïde de l'*Ourouparia guianensis*.		Rhynchophylline.	
%.		Moyenne.		Moyenne.
C.	68,53-68,79	68,66	68,67-68,86-68,88	68,80
H.	7,22-7,29-7,45	7,32	7,24-7,30-7,56	7,36
N.	7,39-7,44	7,41	7,41-7,47	7,44
OCH_3.	15,50-15,95	15,72	15,87-15,92	15,89

Valeurs exigées pour la formule $C_{22}H_{28}N_2O_4$:

C : 68,72; H : 7,34; N : 7,29; $2OCH_3$: 16,14.

Le point de fusion de l'alcaloïde de l'*O. guianensis* est de 214°, celui de la rhynchophylline de 215-216°.

Le pouvoir rotatoire dans le chloroforme est de — 24°,2 pour la base de l'*O. guianensis*, de — 23°,6 pour la rhynchophylline.

Comme la rhynchophylline, l'alcaloïde de l'*O. guianensis* communique au réactif de Mandelin une magnifique teinte intermédiaire entre le rouge orangé et l'orangé qui passe au jaune orangé un peu rabattu de noir, au jaune vert très faiblement rabattu de noir, enfin à un très beau vert à peine rabattu de noir (²). En présence de l'un et de l'autre de ces alcaloïdes, le réactif de Fröhde reste incolore pendant environ 15 m.

Enfin, les spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont pratiquement identiques pour l'alcaloïde de l'*O. guianensis* et pour la rhynchophylline ainsi qu'en témoignent les courbes ci-dessous.

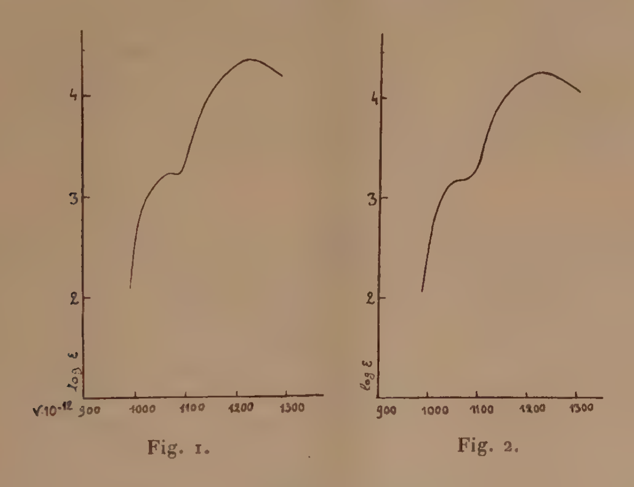


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Alcaloïde de l'*Ourouparia guianensis* (solution dans l'alcool).
Max. : 1068, 1234. Min. : 1083.

Fig. 2. — Rhynchophylline (solution dans l'alcool). Max. : 1053, 1224. Min. : 1072.

Nous nous croyons donc en droit d'admettre que l'alcaloïde principal de l'*Ourouparia guianensis* Aublet n'est pas autre chose que la rhynchophylline que Kondo a découverte dans un *Ourouparia* de la cinquième section et que nous avons retrouvée dans trois espèces du genre Mitragyna :

(²) Comme d'ordinaire, les colorations sont rapportées aux types du Répertoire chromatique de Lacouture (Paris, Gauthier-Villars, 1890).

les *M. stipulosa* O. Kuntze, *M. inermis* O. Kuntze et *M. ciliata* Aubreville et Pellegrin [3].

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Potentialisation des effets toxiques de l'acide pyruvique par une substance voisine complémentaire.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. Emmanuel Leclainche.

Déjà, nous avions été conduit à attribuer les accidents polynévritiques de l'avitaminose B_1 et du déséquilibre glucidique aigu aux produits acidosiques du catabolisme lactique, spécialement à l'acide pyruvique, et Mme Dobrovolskaïa-Zavadskaïa avait montré que le béribéri expérimental du souriceau peut être provoqué par injection de pyruvate de sodium. Nos études sur l'alcoolisme chronique, nous ont ensuite amené à penser que l'acide pyruvique et d'une manière plus générale les dérivés pyruviques pouvaient aussi jouer un rôle important dans les manifestations nerveuses de l'intoxication alcoolique.

Précisément, un pyruvate sodique préparé par synthèse dans notre laboratoire (pendant la dernière guerre) se montrait capable de reproduire une intoxication brutale, très comparable à l'intoxication disulfirame-alcool, l'une et l'autre se trouvant empêchées par les enzymovitamines susceptibles d'assurer promptement le catabolisme de l'alcool. Une pyruvicémie élevée se rencontre d'ailleurs tant chez les sujets dont l'intoxication alcoolique chronique est arrivée au dernier stade d'évolution que chez les sujets atteints de cirrhose alcoolique.

Voulant approfondir l'action très particulière de l'apomorphine, qui paraît entraîner une surintoxication alcoolique, par réponse amplifiée des perturbations chronaxiques alors qu'elle inhibe les effets toxiques de la réaction disulfirame-alcool [1], nous avons procédé à des dosages sanguins sur des lapins soumis à une réaction disulfirame-alcool atténuée, incapable d'entraîner la mort de l'animal, en présence et en l'absence d'apomorphine. Nous avons trouvé, sous l'influence de l'apomorphine, une exagération de l'acétaldéhydémie et une atténuation de la pyruvicémie, ce qui explique l'augmentation des réactions chronaximétriques et la prévention des accidents mortels.

Tout portait à penser que le renforcement de l'imprégnation pyruvique neutraliserait les effets de l'apomorphine, dès que serait dépassé le pouvoir de protection de cette substance. C'est justement ce que nous avons observé en utilisant notre pyruvate sodique de synthèse. Un lapin adulte (de 1,8 à 2 kg)

---

(3) Raymond-Hamet et Millat, *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 8e sér., 27, 1938, p. 270; G. M. Badger, J. W. Cook et P. A. Ongley, *Journ. of the Chem. Soc.*, 1950, p. 867-873.

(1) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 660.

absorbant 50 cg de disulfirame par voie buccale et recevant 55 mn après 1 cg de chlorhydrate d'apomorphine et 5 mn plus tard une injection intraveineuse de 10 cm³ d'alcool à 25°, en soluté glucosé isotonique, meurt si on lui injecte une demi-heure après et par voie intraveineuse 17,5 cg de pyruvate, dose non toxique chez un animal n'ayant pas été soumis préalablement à la réaction disulfirame-alcool, la dose léthale étant comprise entre 20 et 25 cg. Par contre, une dose de 15 cg reste bien supportée.

Malheureusement, des résultats différents furent obtenus par injection du pyruvate de sodium pur, commercial. Les lapins supportaient alors fort bien les doses élevées du nouveau pyruvate, 30 et même 60 cg. Une telle contradiction méritait d'être étudiée et expliquée. Pour cela le contrôle de la technique mise en œuvre s'imposait. La préparation de l'acide pyruvique, selon les *Organic Syntheses*, comporte une distillation sélective effectuée dans le vide, la portion passant entre 75 et 80° étant seule recueillie. Nous nous sommes assuré que la partie distillant avant 75° n'est pas toxique, quelle que soit la dose injectée; il ne pouvait donc s'agir d'une souillure par des « produits de tête ». Le produit distillé entre 75 et 80°, neutralisé et précipité par l'alcool, perd toute toxicité s'il est longuement lavé par l'alcool sur büchner; il devient alors identique au produit commercial pur. Par contre, le produit précipité et rapidement lavé apparaît semblable à celui que nous avions préparé pendant la guerre, période où l'alcool manquait et que l'on devait utiliser parcimonieusement. Ainsi grâce à cette souillure fortuite, due à des circonstances indépendantes de notre volonté, nous avions été mis sur la voie du rôle de l'intoxication pyruvique dans le métabolisme perturbé de l'alcool.

Les liqueurs alcooliques provenant du lavage du pyruvate sodique étant évaporées sous le vide, abandonnent une faible proportion d'un corps que nous n'avons pu caractériser et que nous avons dissous dans un peu de soluté chloruré isotonique. L'injection intraveineuse de cette solution entraîne presque immédiatement chez le Lapin une crise épileptiforme, analogue à celle que nous avons décrite après injection de l'ancien pyruvate, qui s'atténue au bout de 2 à 3 mn, puis disparaît. Une injection intraveineuse de 25 cg de pyruvate sodique pur pratiqué ensuite provoque une nouvelle crise dont l'animal meurt. La faible toxicité de l'acide pyruvique se trouve ainsi « potentialisée » sous l'influence de la substance initialement injectée, que nous désignons provisoirement sous les initiales C. P. F. (complementary pyruvic factor). Ce corps, distillant dans des limites étroites et en même temps que l'acide pyruvique, nous pensons qu'il en est voisin. Aussi croyons-nous logique d'associer acide pyruvique et C. P. F. sous le nom global de « dérivés pyruviques », cet ensemble apparaissant conditionner les troubles nerveux et toxiques de l'alcoolisme chronique.

Si nous n'avons pu identifier le C. P. F., nous avons cependant trouvé un autre corps bien défini qui, à des doses plus fortes, donne des résultats

identiques. Il s'agit de l'acide malonique, dont la formule en C_3 est assez proche de celle de l'acide pyruvique. Injecté par voie intraveineuse à la dose de 40 cg cet acide (préalablement neutralisé par la soude) provoque des crises nerveuses épileptiformes impressionnantes, qui disparaissent en quelques minutes; mais l'injection intraveineuse ultérieure de 25 cg d'acide pyruvique *pur* provoque une nouvelle crise dans laquelle l'animal succombe. On assiste donc, là encore, à une curieuse potentialisation des effets toxiques de l'acide pyruvique. Ces effets, comme ceux du couple acide pyruvique-C. P. F., se trouvent neutralisés par l'injection préventive de nicotinamide-adénine, alors que l'injection préalable d'apomorphine se montre sans activité.

Conclusions. — Les phénomènes d'intoxication pyruvique, qui s'observent tant dans les crises polynévritiques que dans les manifestations nerveuses de l'alcoolisme chronique, ne doivent sans doute leur acuité qu'à la potentialisation des effets toxiques de l'acide pyruvique, soit par un dérivé encore mal connu et désigné par les initiales C. P. F., soit par l'acide malonique ou même encore par d'autres corps.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'hydrolyse diastasique du saccharose : influence du glucose, du galactose, du fructose sur la vitesse d'inversion.* Note de Mme **Andrée de Grandchamp-Chaudun** et Mlle **Marie-Thérèse Moreau**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le glucose, le galactose, le fructose inhibent nettement l'hydrolyse diastasique du saccharose, mais à des degrés qui diffèrent suivant la source de l'enzyme.

On a signalé depuis longtemps le retard apporté à l'hydrolyse diastasique des osides, saccharose notamment, par un certain nombre de substances; l'influence des produits de la réaction, et plus généralement celle des oses, a été spécialement étudiée. Distinguant entre inhibiteurs compétitifs et inhibiteurs non compétitifs, les auteurs ont proposé différentes interprétations du phénomène (1).

Laissant de côté, pour l'instant, toute question relative au mécanisme suivant lequel peuvent agir les inhibiteurs, nous nous sommes proposé de comparer les retards apportés par le glucose, le galactose et le fructose à l'hydrolyse du saccharose par deux saccharases de sources très différentes : une saccharase de levure préparée suivant la technique de Sumner et une taka-diastase en poudre, très pure, de Parke et Davis, qui nous a été procurée par M. le Professeur Courtois et son élève, M. Anagnostopoulos.

La concentration du saccharose, la même dans toutes nos expériences, était de 4,8 g %, celle des différents oses de 10 g %; la dose d'enzyme a

(1) Sumner et Mirbäck, *The Enzymes*, 1, partie I, p. 540.

TABLEAU I. — *Saccharase de levure.*

Temps (en quarts d'heure).	Poids de saccharose hydrolysé dans 100 cm³. (en grammes).			
	S.	S + Gl.	S + Gal.	S + F.
1	0,20	0,12	0,03	0,11
2	0,41	0,23	0,07	0,21
3	0,62	0,34	0,11	0,32
4	0,82	0,46	0,15	0,43
5	1,02	0,57	–	0,54
6	1,23	0,68	0,22	0,65
7	1,45	0,80	–	0,76
8	1,65	0,92	0,30	0,86
9	1,85	1,03	–	0,97
10	2,06	1,14	0,38	1,08
11	2,27	1,26	–	1,19
12	2,48	1,37	0,46	1,30
14	2,89	1,60	0,53	1,51
16	3,31	1,84	0,61	1,73
18	3,67	2,07	0,70	1,94
20	3,97	2,30	0,78	2,15
96 (24 h)	4,76	4,60	3,02	4,55
192 (48 h)	4,80	4,80	4,04	4,80
288 (72 h)	–	–	4,80	–

TABLEAU II. — *Taka-diastase Parke et Davis.*

Temps (en demi-heures).	Poids de saccharose hydrolysé dans 100 cm³ (en grammes).			
	S.	S + Gl.	S + Gal.	S + F.
1	0,24	0,13	0,15	0,18
2	0,47	0,25	0,31	0,35
3	0,70	0,37	0,46	0,53
4	0,94	0,50	0,61	0,72
5	1,17	0,62	0,75	0,90
6	1,41	0,74	0,91	1,09
7	1,64	0,87	1,06	1,28
8	1,88	1,00	1,21	1,47
9	2,11	1,12	1,36	1,66
10	2,35	1,24	1,50	1,84
11	2,58	1,37	1,65	2,02
12	2,81	1,49	1,80	2,21
13	3,02	1,62	1,96	2,40
14	3,22	1,75	2,12	2,58
48 (24 h)	4,03	3,80	3,92	4,00
96 (48 h)	4,68	4,50	4,60	4,63
144 (72 h)	4,80	4,80	4,80	4,80

été déterminée de telle manière que l'hydrolyse présente une phase assez longue de vitesse constante. Les quantités de saccharose hydrolysées à chaque instant étaient mesurées soit par polarimétrie (en se mettant à l'abri des perturbations dues à la mutarotation), soit par réduction (dosage d'après G. Bertrand).

Voici deux expériences entre autres, l'une relative à la saccharase de levure, l'autre à la taka-diastase. [S = saccharose; Gl = glucose; Gal = galactose; F = fructose (*voir* tableaux I et II)].

De l'examen de ces tableaux, deux conclusions se dégagent : d'une part, l'addition, aux solutions de saccharose soumises à l'hydrolyse, de glucose, de galactose ou de fructose ne semble pas modifier la quantité de saccharose non dédoublé qui reste dans les liqueurs quand la vitesse commence à décroître; d'autre part, le retard apporté à l'hydrolyse par les oses considérés dépend essentiellement de la source de l'enzyme : pour la saccharase de levure, les rapports entre les vitesses d'hydrolyse du saccharose seul et du saccharose additionné de glucose, de galactose ou de fructose sont respectivement de 1,7, 5,6, 1,9, en moyenne; pour la taka-diastase, on obtient 1,8, 1,5, 1,3.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action inhibitrice de l'auréomycine sur la respiration bactérienne et l'oxydation des acides du cycle citrique.* Note (*) de MM. **Roger Osteux**, **Jean Laturaze** et Mlle **Janine Bürck**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'auréomycine se comporte comme un inhibiteur de la respiration chez *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* et *Proteus vulgaris*, alors qu'elle n'entrave pas la désamination anoxydative de la sérine et de la thréonine; l'oxydation des substrats du cycle citrique est également très diminuée, l'effet étant encore très net pour une concentration d'auréomycine 0,0005 *M*.

Dans une Note précédente deux d'entre nous ([1]) ont montré que « *la pyruvique-hydrogène-lyase* » de *Clostridium Welchii SR* 12 était profondément inhibée par l'auréomycine et que la biotine rétablissait au contraire l'action enzymatique dans son intégrité. L'auréomycine semblait donc agir comme « antibiotine » et nous avons voulu vérifier si ce caractère s'étendait aux autres processus enzymatiques auxquels participe la biotine. Lichstein et coll. ([2]) ont montré que cette vitamine intervenait dans la désamination anoxydative de la L-sérine et de la L-thréonine respectivement en acide pyruvique et en acide α-cétobutyrique. Nous avons donc réalisé les essais suivants : dans des fioles

(*) Séance du 4 août 1952.

([1]) R. Osteux et J. Laturaze, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 677.

([2]) H. C. Lichstein et J. F. Christman, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 649.

manométriques de Warburg nous mesurons une solution contenant 10 μM de substrat dans du tampon phosphate M/10 de pH 7,5; dans l'appendice latéral, nous mettons 0,5 ml d'une suspension fraîche contenant 50 mg (poids frais) de *Escherichia coli* ou *Pseudomonas aeruginosa* ou *Proteus vulgaris*; atmosphère : air; température : 37°,5 C; durée : 90 mn.

Chaque essai est fait en double, l'une des 2 fioles contenant dans son appendice latéral de l'auréomycine à doses variables.

Voici un exemple des résultats obtenus :

	Sans substrat		10 μM Sérine		Id. + 2 mg Auréomycine	
	μl O_2.	μM NH_3.	μl O_2.	μM NH_3.	μl O_2.	μM NH_3.
E. Coli..................	178	0	411	10,2	53	9,9
Pseudomonas Ae.........	167	0	387	11	4	10
Proteus..................	103	0	234	10,3	23	10,2

On voit que la désamination n'est pas entravée par l'auréomycine (quelle que soit la concentration), mais que la consommation d'oxygène, due surtout à l'oxydation de l'acide pyruvique formé, est considérablement diminuée. Les essais accomplis en remplaçant la sérine par des quantités équimoléculaires de pyruvate aboutissent aux mêmes résultats.

Ces observations nous ont amenés à utiliser comme substrats les acides di- et tricarboxyliques du cycle de Krebs; les chiffres ci-dessous se rapportent à *Escherichia coli*, les deux autres espèces se comportant de façon analogue.

Nos constatations peuvent se résumer ainsi :

1° l'auréomycine inhibe fortement la respiration des bactéries étudiées, aussi bien en l'absence qu'en présence des différents substrats;

2° il ne s'agit pas d'un phénomène d'imperméabilisation des membranes bactériennes, car, dans les mêmes conditions expérimentales, la désamination enzymatique de la sérine n'est pas troublée;

	Pas de substrat.	Malique.	Fumarique.	Pyruvique.	Succinique.	Oxalacétique.	Cétoglutarique.	Oxalosuccinique.	Citrique.
μl O_2 consommés en l'absence d'auréomycine..............	259	696	667	657	647	564	421	379	278
Différence avec le témoin sans substrat..................	–	437	408	398	388	305	162	120	19
μl O_2 consommés en présence de 2 mg d'auréomycine.....	48	56	51	183	106	87	104	104	56
Différence avec le témoin sans substrat..................	–	8	3	135	58	39	56	56	9

3° Il ne nous est pas encore possible de préciser si l'auréomycine bloque complètement le cycle tricarboxylique de Krebs ou empêche l'accumulation de l'un des intermédiaires; mais quel que soit son mode d'action, elle semble être un inhibiteur puissant du cycle citrique : le malonate agit, en effet, dans les mêmes conditions à la concentration minimum de 0,03 M, alors que l'auréomycine, sur la base d'un poids moléculaire de 480 pour son chlorhydrate, est encore active à la molarité de 0,0005.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.